



**University of
Zurich**^{UZH}

**Zurich Open Repository and
Archive**

University of Zurich
University Library
Strickhofstrasse 39
CH-8057 Zurich
www.zora.uzh.ch

Year: 1982

Reaktion von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin mit 6-Methyluracil; Kristallstruktur der Reaktionsprodukte

Dähler, Marlise ; Prewo, Roland ; Bieri, Jost H ; Heimgartner, Heinz

Abstract: Reaction of 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirine with 6-Methyluracil; Crystal Structure of the Products The reaction of 3-dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirine (1) with 6-methyl-uracil (4) in 2-propanol at 80° yields the 4H-imidazole derivative 5 as the main product. This reaction is similar to the previously reported ones with heterocyclic compounds containing the sequence NH-CO-NH-CO. In the presence of water, 5 is easily hydrolyzed to 6. The structures of 5 and 6 have been established by X-ray crystallography.

DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.19820650735>

Posted at the Zurich Open Repository and Archive, University of Zurich

ZORA URL: <https://doi.org/10.5167/uzh-97542>

Journal Article

Originally published at:

Dähler, Marlise; Prewo, Roland; Bieri, Jost H; Heimgartner, Heinz (1982). Reaktion von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin mit 6-Methyluracil; Kristallstruktur der Reaktionsprodukte. *Helvetica Chimica Acta*, 65:2302-2312.

DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.19820650735>

225. Reaktion von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin mit 6-Methyluracil; Kristallstruktur der Reaktionsprodukte

von Marlise Dähler¹⁾, Roland Prewo, Jost H. Bieri und Heinz Heimgartner²⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(2.VII.82)

Reaction of 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirine with 6-Methyluracil; Crystal Structure of the Products

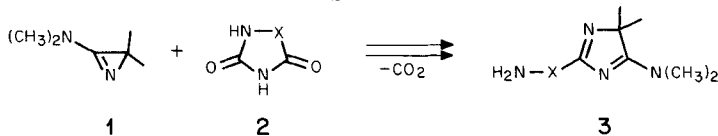
Summary

The reaction of 3-dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirine (**1**) with 6-methyluracil (**4**) in 2-propanol at 80° yields the 4H-imidazole derivative **5** as the main product. This reaction is similar to the previously reported ones with heterocyclic compounds containing the sequence NH–CO–NH–CO. In the presence of water, **5** is easily hydrolyzed to **6**. The structures of **5** and **6** have been established by X-ray crystallography.

Vor einiger Zeit haben wir einige Reaktionen von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (**1**) mit NH-aciden Heterocyclen **2** beschrieben, bei welchen 4H-Imidazole vom Typ **3** gebildet werden [1] (s. auch [2] [3]). Im Zusammenhang mit der Suche nach Reaktionen von **1** und NH-aciden Heterocyclen, die ringerweiterte Produkte liefern (vgl. dazu [4] [5]), versuchten wir auch, die zu 4H-Imidazolen führenden Reaktionen zu verallgemeinern bzw. ihre Grenzen aufzufinden. Es hat sich nun gezeigt, dass 5- und 6gliedrige Heterocyclen **2** mit dem Strukturfragment CO–NH–CO–NH im allgemeinen gemäss *Schema 1* reagieren, wobei die 4H-Imidazole **3**, unter den Reaktionsbedingungen, z. T. Folgereaktionen eingehen. Im folgenden werden die Ergebnisse der Reaktion mit 6-Methyluracil (**4**) beschrieben.

Die Umsetzung von **1** mit 6-Methyluracil (**4**) im Molverhältnis 1,1:1 in absolutem 2-Propanol unter Argon bei ca. 80° führte nach zwei Tagen zu einem Produkt-

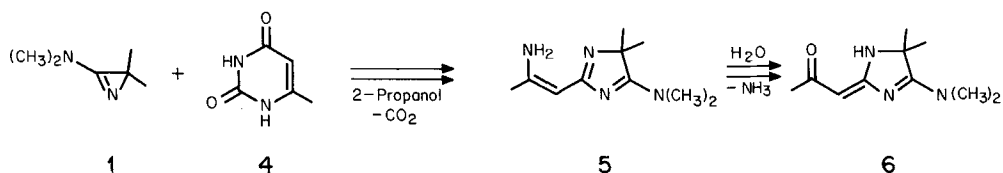
Schema 1



¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von M. D.

²⁾ Korrespondenzautor.

Schema 2

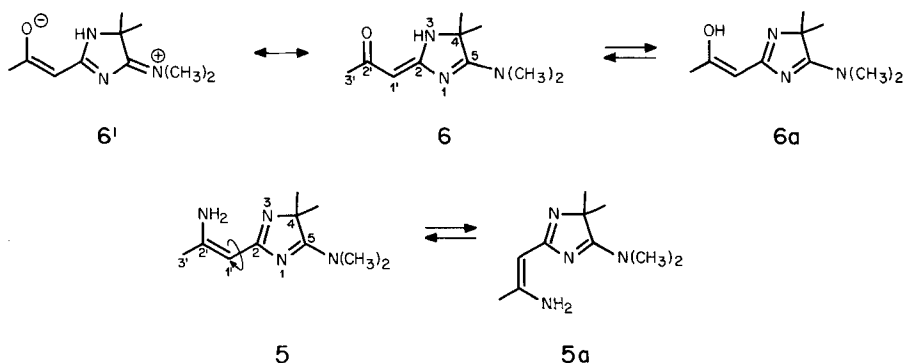


gemisch, das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und überschüssigem **1** hauptsächlich aus den beiden 4*H*-Imidazol-Derivaten **5** und **6** (Schema 2) im Verhältnis 3:1 (¹H-NMR.) bestand³). Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus Chloroform/Äther wurden 48% 2-(2'-Amino-1'-propenyl)-5-dimethylamino-4,4-dimethyl-4*H*-imidazol (**5**) vom Smp. 152° erhalten. Andererseits lieferte die chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Chloroform/Methanol) eines entsprechenden Reaktionsansatzes 32% 2-Acetonyliden-5-dimethylamino-4,4-dimethyl-2,3-dihydro-4*H*-imidazol⁴) (**6**) vom Smp. 202–204° (Chloroform/Äther). Die Ausbeute des Hydrolyseproduktes **6** wurde auf 63–67% gesteigert, wenn **1** und **4** im Molverhältnis 1,1:1 in 2-Propanol 24 Std. unter Rückfluss erhitzt und das Reaktionsgemisch mittels präp. DC. an Kieselgel aufgearbeitet wurde.

Die Bestätigung der leicht verlaufenden Hydrolyse des primären Reaktionsproduktes **5** zu **6** lieferte die Behandlung einer Lösung von **5** in Chloroform mit feuchtem Kieselgel. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde mittels DC. nur noch wenig **5**, dafür überwiegend **6** nachgewiesen. Chromatographische Aufarbeitung lieferte **6** in 56% Ausbeute. Der Verlauf einer in analoger Weise durchgeführten Hydrolyse in CDCl₃ liess sich bequem ¹H-NMR.-spektroskopisch verfolgen; das Verhältnis von **5**/**6** änderte sich dabei innerhalb von drei Stunden von 9:1 zu 1:5 (s. *Exper. Teil*).

Die Strukturen der beiden Verbindungen **5** und **6** sind mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse bestimmt worden (s. unten). Bezüglich der spektroskopischen Daten, die mit den Strukturen in Einklang stehen, sind folgende Befunde erwähnens-

Schema 3



³) Nach kurzer Reaktionsdauer liess sich dünnschichtchromatographisch neben den Ausgangsmaterialien nur **5** nachweisen. Das Hydrolyseprodukt **6** bildete sich unter den Reaktionsbedingungen nur langsam; grössere Mengen entstanden erst während der Aufarbeitung.

⁴) Der systematische Name von **6** lautet: 2-Acetonyliden-4-dimethylamino-5,5-dimethyl-3-imidazolin.

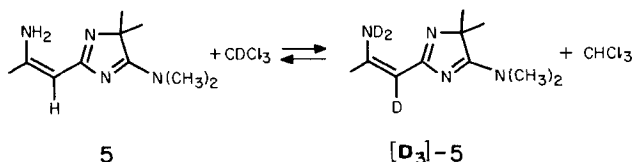
wert: Die IR.-Spektren (KBr) von **5** und **6** sind im Bereich von 3500–1500 cm^{-1} sehr ähnlich, d. h. für **6** ist keine typische Carbonylabsorption erkennbar. Dies kann entweder mit einem grossen Gewicht der Grenzstruktur **6'** (*Schema 3*) an der Gesamtstruktur der Molekel oder mit der tautomeren Form **6a** erklärt werden. Mit dem Vorliegen von **6a** in Lösung stehen auch das UV.-Spektrum und das ^1H -NMR.-Spektrum in Übereinstimmung, welche nur geringe Unterschiede zwischen **5** und **6** zeigen.

Überraschend deutlich unterscheiden sich **5** und **6** jedoch im ^{13}C -NMR.-Spektrum, wo die Atome C(5), C(2), C(2') und C(3') von **6** im Vergleich mit den entsprechenden Atomen von **5** alle nach tieferem Feld verschoben sind ($\Delta\delta = 6,9, 8,6, 14,9$ bzw. $6,6$ ppm). Diese Verschiebungen lassen sich am leichtesten durch das Vorliegen der Verbindung **6** in der Ketoform erklären. Allerdings würden auch für die Struktur **6a** Verschiebungen in der gleichen Richtung, aber in viel kleinerem Ausmass, erwartet. Die für C(4) in **6** beobachtete Absorption bei 64,0 ppm steht im Widerspruch mit dem für 4*H*-Imidazole charakteristischen Wert von etwa 73 ppm (z. B. 72,3 ppm für C(4) in **5**; vgl. auch [1]); sie spricht viel eher für die Struktur **6**. Im Spektrum der Verbindung **5** tritt für die Atome C(2), C(2') und C(3') eine Verdoppelung der Absorptionen auf (s. *Exper. Teil*). Diese kann mit dem Vorliegen der beiden Konformeren **5** und **5a** (*Schema 3*) befriedigend erklärt werden.

Bemerkenswert sind die Ergebnisse der D_2O -Austauschexperimente von **6**. Bei der Behandlung von CDCl_3 - oder $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ -Lösungen von **6** mit D_2O bei Raumtemperatur verschwand das Signal bei 9,2 ppm (HN) sehr rasch. Deutlich langsamer erfolgte aber auch ein H/D-Austausch an C(1'), der *via* Tautomere der in *Schema 3* skizzierten Strukturen erklärt werden kann. Die Austauschgeschwindigkeit in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ -Lösung ist dabei grösser als in CDCl_3 -Lösung.

Ein D_2O -Austauschexperiment mit **5** war wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Verbindung nicht möglich. Beim Erhitzen der CDCl_3 -Lösung von **5**⁵⁾ verschwanden aber die Signale im ^1H -NMR.-Spektrum bei 5,5 ppm (NH_2) und bei 4,83 ppm ($\text{H}-\text{C}(1')$) ebenfalls. Dafür erschien bei 7,25 ppm anstelle des Restprotonensignals des Deuteriochloroforms ein intensives Singulett (3 H). Offensichtlich erfolgt bei 95° zwischen **5** und CDCl_3 ein rascher H/D-Austausch, wobei Chloroform durch **5** deprotoniert werden muss (*Schema 4*)⁶⁾.

Schema 4



⁵⁾ Die Erhitzung auf 95° erfolgte im zugeschmolzenen Rohr; nach 15 Min. war der Austausch vollständig.

⁶⁾ Der basenkatalysierte H/D-Austausch des Deuteriochloroforms verläuft z. B. bei 35° und $[\text{OH}^-] = 0,0031$ sehr rasch: $k = 7,35 \times 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [6].

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 5 und 6⁷⁾ (s. Tab. 1). – Alle Intensitätsmessungen wurden auf einem Nicolet-R3-Vierkreisautodiffraktometer mit Tieftemperaturzusatz LT-1 im ' ω -scan' durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden den üblichen Korrekturen unterworfen; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Strukturaufklärung durch direkte Methoden und die Verfeinerungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [7]. Alle H-Atome wurden durch eine Differenzelektronendichteberechnung lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Beide geblockten Kaskadenverfeinerungen (mit ca. 100 Variablen/Block) wurden unter Einschluss sämtlicher Reflexe zur vollständigen Konvergenz gebracht. Jene Reflexe, deren Intensität $I < 0.5 \sigma(I)$ war, wurden hierzu auf $I = 0.25 \sigma(I)$ gesetzt.

Tabelle 1. Kristalldaten der Verbindungen 5 und 6

	5	6
Kristallisiert aus	CHCl ₃ /Äther	CHCl ₃ /Äther
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallgrösse (ca.)	0,5 × 0,4 × 0,35 mm	0,5 × 0,5 × 0,3 mm
Kristalltemperatur (ca.)	– 140°	– 140°
Raumgruppe	$P4_2/n$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten ^{a)}		
<i>a</i>	17,611 (1)	8,400 (1)
<i>b</i>	17,611 (1)	13,923 (1)
<i>c</i>	7,213 (1)	11,534 (1)
β	90	125,35 (1)
<i>Z</i>	8	4
Röntgenstrahlung	MoK α	MoK α
2 θ (max)	60°	70°
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3261	4863
Zahl der in der Verfeinerung verwendeten Reflexe	3261	4863
<i>R</i>	0,077	0,063
<i>R_w</i> (RG im SHELXTL)	0,059	0,063
Gewichtsschema <i>w</i>	$(\sigma^2(F) + 0,0004 F^2)^{-1}$	$(\sigma^2(F) + 0,0009 F^2)^{-1}$

a) In Å und Grad, Standardabweichungen in Klammern. Zur Berechnung wurden bei 5 71, bei 6 96 automatisch zentrierte Reflexe einer Hemisphäre mit $33 < |2\theta| < 45^\circ$ bzw. $35 < |2\theta| < 45^\circ$ verwendet.

Die Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren der Atome von 5 sind in Tabelle 2, diejenigen von 6 in Tabelle 3 aufgeführt. Molekelprojektionen von 5 und 6 sind in Figur 1 wiedergegeben. Die zur Kristallstrukturbestimmung verwendete Nummerierung der Atome, die Bindungslängen und -winkel sind für 5 in Figur 2, für 6 in Figur 3 angegeben. Die Stereoprojektion der Kristallpackungen von 5 und 6 sind aus den Figuren 4 und 5 ersichtlich⁸⁾.

Die beiden Molekeln 5 und 6 sind weitgehend planar. Die maximale Abweichung der schwereren Atome ausser C(10) und C(11) von einer durch sie gelegten Ebene kleinster Quadrate ist 0,05 Å für 5 und 0,03 Å für 6, wenn man hier auch von C(13) absieht, das 0,22 Å von der Ebene abweicht.

In der Molekel 5 liegen auch die H-Atome an C(6) und N(9) in der Molekelebene, wobei eines der an N(9) lokalisierten H-Atome (H(92)) eine intramolekulare

⁷⁾ Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können bei J. H. B. eingeholt werden.

⁸⁾ Atome einer Nachbarmolekel werden im folgenden mit einem der Atomnummer nachgestellten a gekennzeichnet.

Tabelle 2. Koordinaten der Atome von 5. Ortskoordinaten in Zellkantenbruchteilen, Temperaturfaktoren in \AA^2 gemäss $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hkab^*)]$, (Drehinversionsachse 4 bei $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U oder U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	0,5158 (1)	0,3521 (1)	0,6335 (2)	0,019 (1)	0,021 (1)	0,025 (1)	-0,007 (1)	-0,002 (1)	0,002 (1)
C(2)	0,5316 (1)	0,2824 (1)	0,5420 (2)	0,019 (1)	0,020 (1)	0,021 (1)	-0,004 (1)	0,000 (1)	0,000 (1)
N(3)	0,4814 (1)	0,2593 (1)	0,4211 (2)	0,017 (1)	0,019 (1)	0,028 (1)	-0,005 (1)	-0,003 (1)	0,002 (1)
C(4)	0,4216 (1)	0,3179 (1)	0,4175 (2)	0,017 (1)	0,018 (1)	0,029 (1)	-0,006 (1)	-0,003 (1)	0,000 (1)
C(5)	0,4509 (1)	0,3747 (1)	0,5616 (2)	0,018 (1)	0,020 (1)	0,024 (1)	-0,004 (1)	0,001 (1)	-0,001 (1)
C(6)	0,6007 (1)	0,2438 (1)	0,5908 (2)	0,019 (1)	0,025 (1)	0,021 (1)	-0,004 (1)	-0,003 (1)	0,002 (1)
H(6)	0,632 (1)	0,264 (1)	0,688 (2)	0,034 (4)					
C(7)	0,6251 (1)	0,1776 (1)	0,5118 (2)	0,019 (1)	0,022 (1)	0,019 (1)	0,003 (1)	0,003 (1)	0,001 (1)
C(8)	0,6979 (1)	0,1413 (1)	0,5760 (2)	0,026 (1)	0,033 (1)	0,029 (1)	0,001 (1)	-0,001 (1)	0,010 (1)
H(81)	0,707 (1)	0,148 (1)	0,712 (4)	0,083 (8)					
H(82)	0,699 (1)	0,089 (2)	0,546 (4)	0,088 (8)					
H(83)	0,739 (1)	0,163 (1)	0,521 (3)	0,059 (6)					
N(9)	0,5863 (1)	0,1418 (1)	0,3773 (2)	0,022 (1)	0,021 (1)	0,028 (1)	-0,004 (1)	0,001 (1)	0,003 (1)
H(91)	0,607 (1)	0,102 (1)	0,316 (2)	0,036 (5)					
H(92)	0,547 (1)	0,164 (1)	0,338 (2)	0,036 (5)					
C(10)	0,3463 (1)	0,2823 (1)	0,4801 (2)	0,019 (1)	0,026 (1)	0,047 (1)	-0,006 (1)	-0,001 (1)	-0,002 (1)
H(101)	0,351 (1)	0,259 (1)	0,603 (2)	0,032 (4)					
H(102)	0,304 (1)	0,318 (1)	0,487 (2)	0,036 (4)					
H(103)	0,333 (1)	0,241 (1)	0,390 (2)	0,043 (5)					
C(11)	0,4176 (1)	0,3499 (1)	0,2196 (2)	0,028 (1)	0,025 (1)	0,031 (1)	-0,006 (1)	-0,007 (1)	0,004 (1)
H(111)	0,379 (1)	0,390 (1)	0,206 (2)	0,036 (5)					
H(112)	0,469 (1)	0,368 (1)	0,176 (2)	0,036 (4)					
H(113)	0,403 (1)	0,305 (1)	0,137 (2)	0,042 (5)					
N(12)	0,4165 (1)	0,4386 (1)	0,6169 (2)	0,023 (1)	0,028 (1)	0,035 (1)	-0,014 (1)	-0,005 (1)	0,006 (1)
C(13)	0,3458 (1)	0,4691 (1)	0,5455 (2)	0,033 (1)	0,030 (1)	0,037 (1)	-0,007 (1)	-0,005 (1)	0,013 (1)
H(131)	0,331 (1)	0,442 (1)	0,435 (2)	0,037 (5)					
H(132)	0,356 (1)	0,523 (1)	0,516 (3)	0,049 (5)					
H(133)	0,307 (1)	0,468 (1)	0,639 (3)	0,052 (6)					
C(14)	0,4510 (1)	0,4822 (1)	0,7671 (3)	0,043 (1)	0,039 (1)	0,046 (1)	-0,027 (1)	-0,011 (1)	0,009 (1)
H(141)	0,456 (2)	0,449 (2)	0,873 (4)	0,113 (10)					
H(142)	0,422 (2)	0,522 (2)	0,807 (4)	0,102 (9)					
H(143)	0,504 (1)	0,494 (1)	0,739 (3)	0,070 (6)					

Tabelle 3. Koordinaten der Atome von 6. Ortskoordinaten in Zellkantenbruchteilen, Temperaturfaktoren in Å² gemäss $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U oder U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	0,1945 (1)	0,2746 (1)	0,1702 (1)	0,017 (1)	0,018 (1)	0,019 (1)	– 0,005 (1)	0,007 (1)	– 0,002 (1)
C(2)	0,2288 (1)	0,3618 (1)	0,2396 (1)	0,016 (1)	0,017 (1)	0,017 (1)	– 0,002 (1)	0,008 (1)	– 0,002 (1)
N(3)	0,4028 (1)	0,3623 (1)	0,3668 (1)	0,018 (1)	0,015 (1)	0,017 (1)	– 0,003 (1)	0,006 (1)	0,001 (1)
H(3)	0,450 (2)	0,412 (1)	0,427 (1)	0,035 (3)					
C(4)	0,5037 (1)	0,2706 (1)	0,3956 (1)	0,017 (1)	0,015 (1)	0,016 (1)	– 0,002 (1)	0,008 (1)	– 0,000 (1)
C(5)	0,3475 (1)	0,2200 (1)	0,2565 (1)	0,017 (1)	0,016 (1)	0,019 (1)	– 0,004 (1)	0,010 (1)	– 0,002 (1)
C(6)	0,0955 (1)	0,4372 (1)	0,1810 (1)	0,017 (1)	0,019 (1)	0,019 (1)	– 0,002 (1)	0,006 (1)	0,001 (1)
H(6)	– 0,030 (2)	0,428 (1)	0,086 (1)	0,033 (3)					
C(7)	0,1311 (1)	0,5264 (1)	0,2502 (1)	0,020 (1)	0,018 (1)	0,018 (1)	0,001 (1)	0,011 (1)	0,002 (1)
C(8)	– 0,0245 (1)	0,6032 (1)	0,1744 (1)	0,028 (1)	0,025 (1)	0,024 (1)	0,003 (1)	0,013 (1)	0,010 (1)
H(81)	– 0,031 (2)	0,642 (1)	0,239 (2)	0,055 (4)					
H(82)	– 0,008 (4)	0,643 (2)	0,115 (3)	0,108 (7)					
H(83)	– 0,158 (3)	0,579 (2)	0,100 (2)	0,090 (6)					
O(9)	0,2852 (1)	0,5455 (1)	0,3695 (1)	0,025 (1)	0,020 (1)	0,019 (1)	– 0,003 (1)	0,008 (1)	0,001 (1)
C(10)	0,5387 (1)	0,2265 (1)	0,5307 (1)	0,032 (1)	0,021 (1)	0,020 (1)	0,001 (1)	0,014 (1)	– 0,000 (1)
H(101)	0,607 (2)	0,275 (1)	0,607 (1)	0,030 (3)					
H(102)	0,418 (2)	0,211 (1)	0,516 (1)	0,036 (3)					
H(103)	0,622 (2)	0,170 (1)	0,564 (2)	0,049 (4)					
C(11)	0,6952 (1)	0,2866 (1)	0,4101 (1)	0,017 (1)	0,028 (1)	0,026 (1)	– 0,005 (1)	0,011 (1)	– 0,002 (1)
H(111)	0,774 (2)	0,329 (1)	0,490 (1)	0,036 (3)					
H(112)	0,668 (2)	0,315 (1)	0,320 (1)	0,032 (3)					
H(113)	0,767 (2)	0,228 (1)	0,429 (1)	0,038 (4)					
N(12)	0,3614 (1)	0,1309 (1)	0,2198 (1)	0,020 (1)	0,018 (1)	0,026 (1)	– 0,007 (1)	0,012 (1)	– 0,001 (1)
C(13)	0,5077 (2)	0,0607 (1)	0,3157 (1)	0,030 (1)	0,021 (1)	0,037 (1)	– 0,004 (1)	0,018 (1)	0,004 (1)
H(131)	0,550 (2)	0,025 (1)	0,272 (2)	0,045 (4)					
H(132)	0,619 (2)	0,091 (1)	0,398 (2)	0,055 (4)					
H(133)	0,448 (2)	0,015 (1)	0,350 (2)	0,053 (4)					
C(14)	0,2013 (2)	0,0935 (1)	0,0817 (1)	0,028 (1)	0,030 (1)	0,033 (1)	– 0,018 (1)	0,015 (1)	– 0,006 (1)
H(141)	0,255 (2)	0,048 (1)	0,050 (1)	0,039 (4)					
H(142)	0,139 (2)	0,147 (1)	0,011 (2)	0,054 (5)					
H(143)	0,111 (3)	0,060 (1)	0,096 (2)	0,072 (5)					

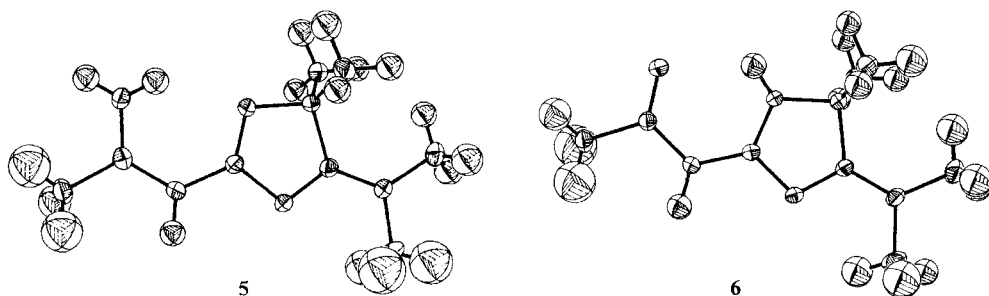


Fig. 1. Molekelstruktur von 5 und 6. Die Atome sind durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

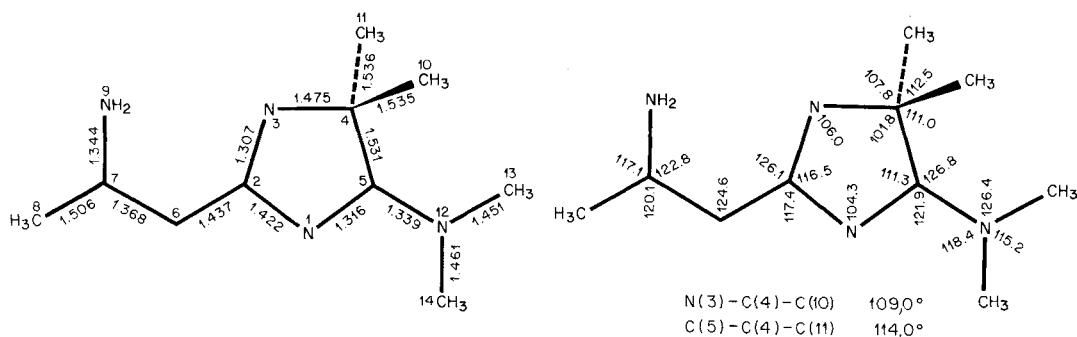


Fig. 2. Zur Kristallstruktur-Bestimmung verwendete Numerierung der Atome, Bindungslängen in Å (Standardabweichungen 0,002) und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen 0,1) von 5.

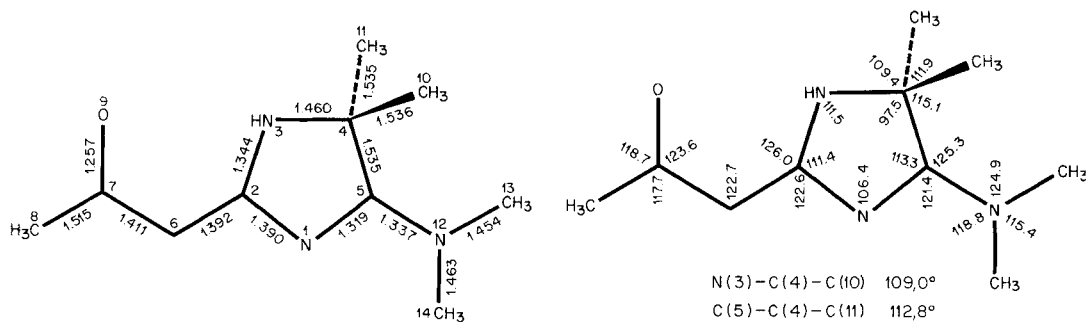


Fig. 3. Zur Kristallstruktur-Bestimmung verwendete Numerierung der Atome, Bindungslängen in Å (Standardabweichungen 0,001, ausgenommen C(4)-C(11): 0,002) und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen 0,1) von 6.

H-Brücke zu N(3) bildet (Abstand N(3),N(9)=2,792 Å), während H(91) eine H-Brücke zu N(1a) der Nachbarmolekel eingeht (Abstand N(9),N(1a)=3,032 Å; siehe Schema 5⁸). Die weitgehende Delokalisierung der π -Elektronen der Amidin-teilstruktur (N(1)-C(5)-N(12)) einerseits und der Teilstruktur des vinylogenen Amidins (N(3)-C(2)-C(6)-C(7)-N(9)) andererseits geht aus den in Figur 2

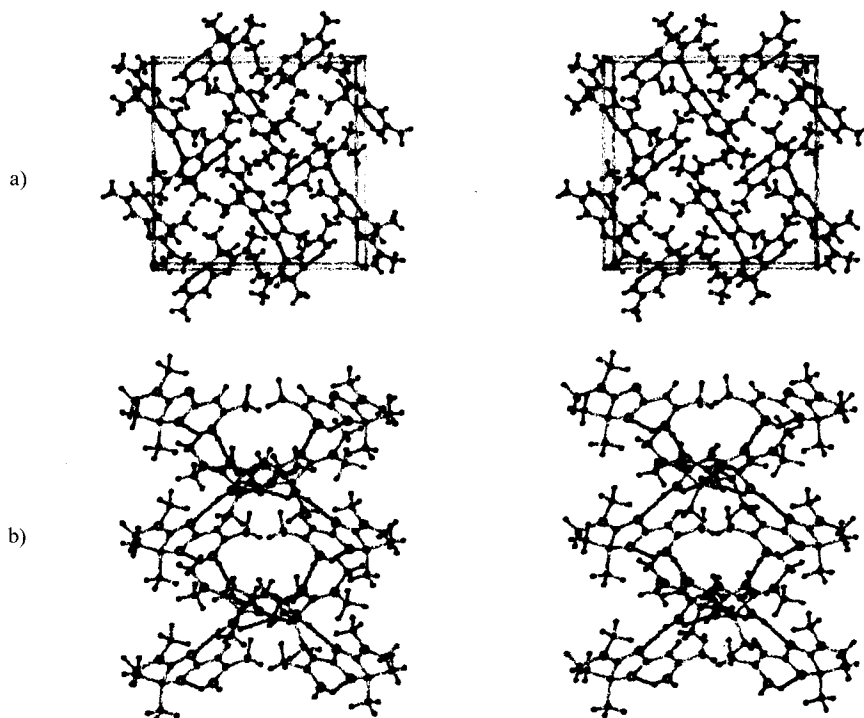


Fig. 4. Stereoprojektionen der Kristallpackung von 5

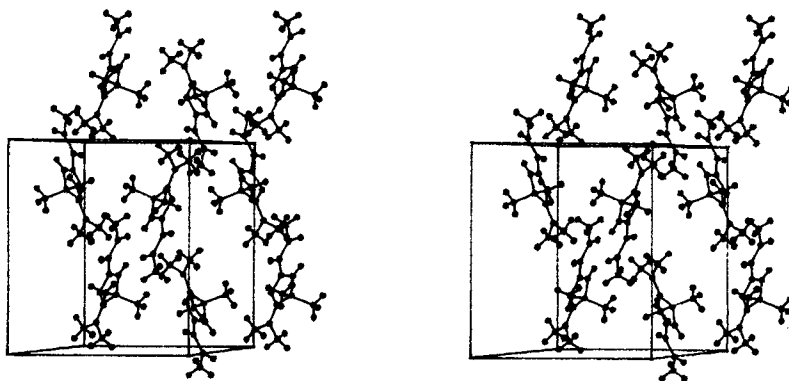


Fig. 5. Stereoprojektion der Kristallpackung von 6

angegebenen Bindungslängen hervor. Die Konjugation zwischen den beiden π -Systemen ist jedoch relativ gering, was die Länge der N(1),C(2)-Bindung von 1,422 Å, die fast einer C,N-Einfachbindung entspricht, erklärt.

In der Molekel 6 liegt das an N(3) lokalisierte H-Atom (H(3); vgl. Fig. 6) ebenfalls in der Molekelebene und bildet im Kristall eine intermolekulare H-Brücke

zu O(9a) der Nachbarmolekel aus (Abstand N(3), O(9a) = 2,923 Å). Der Abstand N(3), O(9) von nur 2,742 Å legt nahe, dass H(3) *via* eine intramolekulare H-Brücke auch an O(9) gebunden ist.

Erwähnenswert sind noch die unterschiedlichen Bindungslängen in den beiden Molekeln **5** und **6**, die mit den in den *Schemata* 2 und 5 skizzierten Strukturen in Einklang stehen. Die wesentlichen Unterschiede betreffen die Bindungen N(1), C(2), C(2), N(3), C(2), C(6), C(6), C(7) und C(7), N(9) bzw. C(7), O(9). Zusammenfassend zeigen diese Werte, dass für die Seitenketten an C(2) in **5** die Enamin-Grenzstruktur, in **6** dagegen diejenige eines α,β -ungesättigten Ketons dominiert. Dieser Befund steht damit in Übereinstimmung, dass in **5** durch Differenzelektronendichteberechnung eindeutig zwei H-Atome an N(9), in **6** dagegen ebenso eindeutig ein H-Atom an N(3) lokalisiert wurden (s. Fig. 6).

Zum Schluss sollen noch kurz die Kristallpackungen der Molekeln **5** und **6** betrachtet werden (Fig. 4 und 5). Aus *Figur 4a* und *Schema 5* ist ersichtlich, dass jeweils zwei durch die intermolekulare H-Brücke N(9)–H \cdots N(1a) verknüpfte Molekeln **5** in Ebenen liegen, die 61° gegeneinander geneigt sind. Die zweite Molekel ist in gleicher Weise mit einer dritten verknüpft, usw. Dadurch wird eine verdrehte, helixartige Kette von Molekeln um die 4_2 -Achse gebildet. Aus Sym-

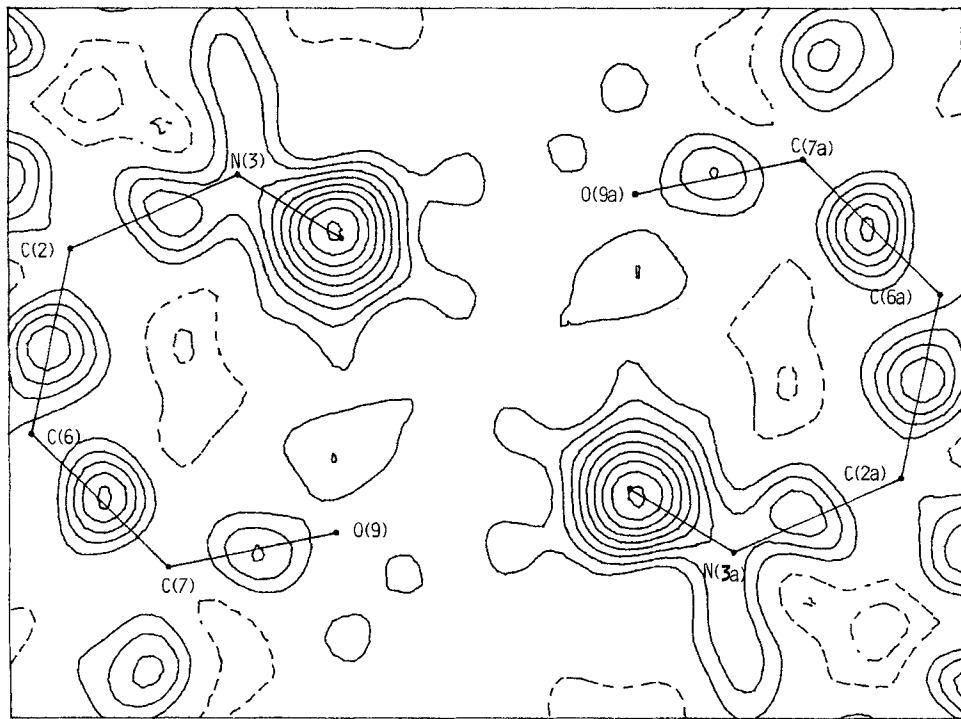
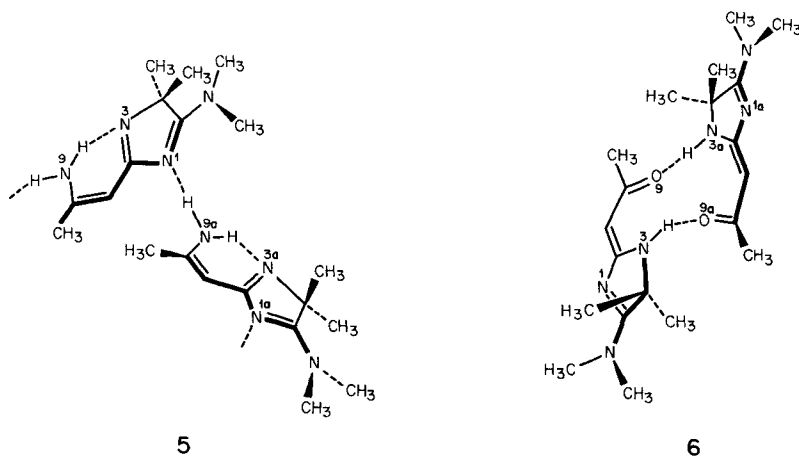


Fig. 6. Differenz-Fouriersynthese der Elektronendichte von **6**. Die Linien gleicher Elektronendichte sind im Abstand von 0,1 e/Å³ gezeichnet; gestrichelte Linien bedeuten negative Elektronendichte, die Null-Linie ist nicht gezeichnet. H(3) war von der Strukturfaktorrechnung weggelassen worden.

Schema 5



metriegründen bildet diese Kette mit einer zweiten, gleichartigen Kette eine Doppelhelix (vgl. Fig. 4b). Im Gegensatz dazu liegt **6** (Fig. 5) in Form von H-Brücken-gebundenen Dimeren vor, wobei die durch die beiden H-Brücken N(3)–H \cdots O(9a) und O(9) \cdots H–N(3a) verknüpften Molekeln koplunar in einer Ebene liegen (s. auch Schema 5).

Wir danken unseren analytischen und spektroskopischen Abteilungen für Analysen und Spektren sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe [8]. ^{13}C -NMR.-Spektren bei 50,3 MHz an einem Varian-XL-200-Gerät.

Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (1) mit 6-Methyluracil (4). Eine Lösung von 300 mg (2,4 mmol) **4** und 300 mg (2,7 mmol)⁹⁾ **1** in ca. 5 ml abs. 2-Propanol wurde unter Ar 2 Tage auf 80° (Ölbadtemp.) erhitzt. Abdampfen des Lösungsmittels und von überschüssigem **1** lieferte 462 mg rohes Gemisch, das sich laut ^1H -NMR. aus 2-(2'-Amino-1'-propenyl)-5-dimethylamino-4,4-dimethyl-4H-imidazol (**5**) und 2-Acetylidene-5-dimethylamino-4,4-dimethyl-2,3-dihydro-4H-imidazol¹⁰⁾ (**6**) im Verhältnis von 3:1 zusammensetzte. Umkristallisation aus CHCl_3 /Äther lieferte 220 mg (48%) reines **5** vom Smp. 152°. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 332 (4,45), 286 (4,09), 224 (3,71); min. 300,5 (4,00), 246,5 (3,13). – IR. (KBr): 3310, 3140 (freie und geb. NH), 2980, 2930 (CH), 1640, 1578 und 1544 (C=C und C=N), 1401, 1378, 1325, 1267, 1180, 1135, 930, 916, 771. IR. (CHCl_3): 3490, 3290 und 3175 (NH), 1640, 1584, 1547 und 1510 (C=C und C=N), 1402, 1320, 1268, 1178, 1138, 916. – ^1H -NMR. (CDCl_3): 5,5 (sehr br. s, H_2N); 4,83 (s, H–C(1')); 3,20 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 1,93 (s, 3 H–C(3')); 1,51 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – ^{13}C -NMR. (CDCl_3 , 23°): 187,3 (s, C(5)); 170,97 und 170,93 (2 s, C(2)); 152,67 und 152,60 (2 s, C(2')); 88,2 (d, C(1')); 72,3 (s, C(4)); 39,6 (qa, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 24,1 (qa, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 22,36 und 22,30 (2 qa,

⁹⁾ Umsetzungen von **4** mit grösseren Überschüssen von **1** (bis 2,3 Mol-Äquiv.) führten zu keiner signifikanten Erhöhung der Ausbeuten.

$\text{CH}_3\text{--C}(2')$). – MS.: 194 (69, M^+), 179 (100), 164 (12), 162 (44), 138 (8), 124 (14), 123 (9), 109 (37), 97 (11), 83 (21), 82 (12), 56 (14), 42 (43), 41 (17). – Osmometrische Mol.-Gew.-Bestimmung (CHCl_3): Gef. 247.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (194,28) Ber. C 61,82 H 9,34 N 28,84% Gef. C 61,71 H 9,13 N 28,55%

Ein gleicher Ansatz wurde nach dem Abdampfen des Lösungsmittels direkt an Kieselgel chromatographiert ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 9:1). Dabei wurde zuerst überschüssiges **1** und dann das Hydrolyseprodukt **6** eluiert, während **5** auf der Säule verblieb. Umkristallisation aus CHCl_3 /Äther ergab 148 mg (32%) **6** vom Smp. 204–206°. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 326,5 (4,53), 272 (3,83), 223 (3,07); min. 285,5 (3,74), 240 (2,86). – IR. (KBr): 3320 (NH), 2980, 2940 (CH), 1636, 1593 und 1530 ($\text{C}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{N}$), 1480, 1460, 1402, 1280, 1250, 1169, 1140, 1033, 977, 930, 680. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 9,2 (sehr br. s. HN, mit D_2O austauschbar); 5,18 (s, $\text{H--C}(1')$, mit D_2O austauschbar); 3,22 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2,05 (s, 3 $\text{H--C}(3')$); 1,60 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$. ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 9,2 (br. s. HN); 4,87 (s, $\text{H--C}(1')$); 3,13 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 1,83 (s, 3 $\text{H--C}(3')$); 1,53 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3 , 25°): 194,4 (s, C(5)); 179,5 (s, C(2)); 167,5 (s, C(2')); 85,3 (d, C(1')); 64,0 (s, C(4)); 39,2 (br. *qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 28,9 (*qa*, $\text{CH}_3\text{--C}(2')$); 25,1 (*qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – MS.: 195 (57, M^+), 180 (100), 165 (21), 153 (13), 152 (16), 139 (9), 138 (10), 137 (8), 125 (15), 113 (19), 110 (8), 85 (7), 82 (64), 72 (9), 56 (10), 43 (16), 42 (27), 41 (14).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (195,27) Ber. C 61,51 H 8,78% Gef. C 61,58 H 9,07%

In einem weiteren Versuch wurden 300 mg (2,4 mmol) **4** und 300 mg (2,7 mmol) **1** in 3,5 ml abs. 2-Propanol unter Ar 24 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel und überschüssiges **1** wurden abgedampft und der Rückstand (468 mg) mittels 2maliger präp. DC. (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 9:1) aufgetrennt. Neben 48 mg **4** wurden nach Umkristallisation aus CHCl_3 /Äther 245 mg (52%; 63% bzgl. umgesetztem **4**) **6** erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch direkten Vergleich mit dem oben beschriebenen **6**.

Hydrolyse von 5 zu 6. Eine Lösung von 45 mg (0,23 mmol) **5** in 1 ml CHCl_3 wurde mit ca. 50 mg nicht getrocknetem Kieselgel 60 (*Merck*) versetzt und 3 Std. bei RT. gerührt. Nach dieser Zeit wurde im DC. neben **6** nur noch wenig **5** nachgewiesen. Darauf wurde zur Trockene eingedampft und mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 37 mg rohes **6** eluiert. Präp. DC. an Kieselgel ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 9:1) lieferte 25 mg (56%) reines **6**.

Der Verlauf dieser Hydrolyse in CDCl_3 wurde in einem zweiten Versuch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Das Verhältnis **5/6** änderte sich dabei innerhalb von 3 Std. von 9:1 zu 1:5. Die folgenden Signalverschiebungen sind charakteristisch: 4,83 \rightarrow 5,17 ($\text{H--C}(1')$); 1,93 \rightarrow 2,03 (3 $\text{H--C}(3')$) und 1,51 \rightarrow 1,60 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Mukherjee-Müller, S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer & J.J. Daly, *Helv. Chim. Acta* 62, 768 (1979).
- [2] H. Heimgartner, *Chimia* 33, 111 (1979).
- [3] H. Heimgartner, *Israel J. Chem.* 21, 151 (1981).
- [4] S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer & W.E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* 60, 2476 (1977).
- [5] B. Scholl, J.H. Bieri & H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 61, 3050 (1978).
- [6] J. Hine, R.C. Peek & B.D. Oakes, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 827 (1954).
- [7] G.M. Sheldrick, *SHELXTL*, Revision 3.0 (1981).
- [8] D. Obrecht, R. Prewé, J.H. Bieri & H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 65, 1825 (1982); A. Inada & H. Heimgartner, *ibid.* 65, 1489 (1982).